

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

同一の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されており、添付と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月18日
Date of Application:

Keisuke KII, et al. Q78133
PARTIALLY CROSSLINKED.....
Mark Boland 202-293-7060
November 3, 2003
2 of 3

出願番号 特願 2003-073237
Application Number: 特願 2003-073237

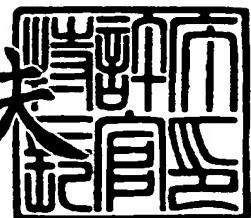
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 7 3 2 3 7]

出願人 日東電工株式会社
Applicant(s):

2003年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康



出証番号 出証特2003-3080659

【書類名】 特許願
【整理番号】 MAC-11036
【提出日】 平成15年 3月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09J 5/00
H01M 2/14
H01M 10/12
【発明の名称】 電池用セパレータのための架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムとその利用
【請求項の数】 12
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東电工株式会社
内
【氏名】 喜井 敬介
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東电工株式会社
内
【氏名】 薩摩 道夫
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東电工株式会社
内
【氏名】 植谷 廉裕
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東电工株式会社
内
【氏名】 山口 瞳子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東电工株式会社
内

【氏名】 岸井 豊

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東电工株式会社
内

【氏名】 村田 修平

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東电工株式会社
内

【氏名】 市川 智昭

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【氏名又は名称】 日東电工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079120

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧野 逸郎

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-330003

【出願日】 平成14年11月13日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011914

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9103014

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】電池用セパレータのための架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムとその利用

【請求の範囲】**【請求項 1】**

イソシアネート基と反応し得る官能基を有する反応性ポリマーに多官能イソシアネートを反応させ、一部、架橋させてなる反応性ポリマーを部分架橋接着剤組成物として基材多孔質フィルムに担持させてなることを特徴とする、電池用セパレータのための架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルム。

【請求項 2】

部分架橋接着剤組成物が5～80%の範囲のゲル分率を有する請求項1に記載の架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルム。

【請求項 3】

部分架橋接着剤組成物を基材多孔質フィルムにその表面積の5～95%の範囲で担持させてなる請求項1に記載の架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルム。

【請求項 4】

反応性ポリマーがイソシアネート基と反応し得る官能基としてカルボキシル基又はヒドロキシル基を有するものである請求項1に記載の架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルム。

【請求項 5】

反応性ポリマーが（メタ）アクリル酸エステル成分と共に（メタ）アクリル酸成分とヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート成分とから選ばれる少なくとも1種の反応性モノマー成分を有するものである請求項1に記載の架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルム。

【請求項 6】

反応性ポリマーが（メタ）アクリロニトリル成分を有するものである請求項5に記載の架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルム。

【請求項 7】

反応性ポリマーが0～100℃の範囲のガラス転移温度を有するものである請

求項 1 から 6 のいずれかに記載の架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルム。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれかに記載の架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムに電極を圧着してなる電極／多孔質フィルム積層体。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の電極／多孔質フィルム積層体中の反応性ポリマーに多官能イソシアネートを反応させ、部分架橋接着剤組成物を更に架橋させて、電極を多孔質フィルムに接着してなる電極／多孔質フィルム接合体。

【請求項 10】

多孔質フィルムが 150℃で 1 時間加熱した後の面積熱収縮率が 20% 以下の請求項 9 に記載の電極／多孔質フィルム接合体。

【請求項 11】

請求項 8 に記載の電極／多孔質フィルム積層体を電池容器内に仕込んだ後、多官能イソシアネートを含む電解液を上記電池容器内に注入し、加熱して、多孔質フィルムに担持させた部分架橋接着剤組成物中の反応性ポリマーを上記多官能イソシアネートと反応させ、更に架橋させて、電極を多孔質フィルムに接着して、電極／多孔質フィルム接合体を形成すると共に、この電極／多孔質フィルム接合体における多孔質フィルムをセパレータとして有する電池を得ることを特徴とする電池の製造方法。

【請求項 12】

イソシアネート基と反応し得る官能基を有する反応性ポリマーと多官能イソシアネートとの反応によって得られる接着剤にて多孔質フィルムに電極が接着された電極／多孔質フィルム接合体を電極／セパレータ接合体として有する電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池の製造に有用であると共に、そのように製造した電池の使用時の安全に寄与することができる架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムと、これを利用する電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電池の製造方法として、正極と負極との間にこれら電極間の短絡を防止するためのセパレータを挟んで積層し、又は正（負）極、セパレータ、負（正）極及びセパレータをこの順序に積層し、捲回して、電極／セパレータ積層体とし、この電極／セパレータ積層体を電池容器内に仕込んだ後、この電池容器内に電解液を注入して、封口する方法が知られている（例えば、特許文献1及び2参照）。

【0003】

しかし、このような電池の製造方法においては、電極／セパレータ積層体の保管時や搬送時に電極とセパレータが相互にずり移動を起こしやすく、その結果、電池製造の生産性が低く、また、不良品が発生しやすい等の問題があった。また、このようにして得られた電池によれば、その使用時に電極が膨張又は収縮して、電極とセパレータとの間の密着性が悪くなつて、電池特性が低下したり、また、内部短絡を生じて、電池が発熱昇温し、場合によっては、破壊するおそれさえあった。

【0004】

他方、特に、積層型の電池の製造においては、多くの場合、ポリフッ化ビニリデン樹脂溶液を接着剤として用いて、電極とセパレータとを接着した後、減圧下に上記樹脂溶液に用いた溶剤を除去する方法が採用されている。しかし、このような方法によれば、工程が煩雑であるうえに、得られる製品の品質が安定し難く、更に、電極とセパレータとの接着が十分ではないという問題もあった（例えば、特許文献3参照）。

【0005】

また、電池用セパレータのための多孔質膜は、従来、種々の製造方法が知られている。一つの方法として、例えば、ポリオレフィン樹脂からなるシートを製造し、これを高倍率延伸する方法が知られている（例えば、特許文献4参照）。しかし、このように高倍率延伸して得られる多孔質膜からなる電池用セパレータは、電池が内部短絡等によって異常昇温した場合のような高温環境下においては、

著しく収縮し、場合によっては、電極間の隔壁として機能しなくなるという問題がある。

【0006】

そこで、電池の安全性を向上させるために、このような高温環境下での電池用セパレータの熱収縮率の低減が重要な課題とされている。この点に関して、高温環境下での電池用セパレータの熱収縮を抑制するために、例えば、超高分子量ポリエチレンと可塑剤を溶融混練し、ダイスからシート状に押し出した後、可塑剤を抽出、除去して、電池用セパレータに用いる多孔質膜を製造する方法も知られている（特許文献5参照）。しかし、この方法によれば、上記の方法と反対に、得られる多孔質膜は、延伸を経ていないので、強度において十分でない問題がある。

【0007】

【特許文献1】特開平09-161814号公報

【特許文献2】特開平11-329439号公報

【特許文献3】特開平10-172606号公報

【特許文献4】特開平09-012756号公報

【特許文献5】特開平05-310989号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の電池の製造における上述したような問題を解決するためになされたものであって、電池の製造に際しては、電極とセパレータとが仮接着された電極／セパレータ積層体として、電極とセパレータの相互のずり移動なく、電池を効率よく製造することができ、しかも、電池の製造後は、それ自体、高温下でも熱収縮率の小さいセパレータとして機能する、電池用セパレータのための架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムを提供することを目的とする。更に、本発明は、そのような架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムを用いて電池を製造する方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、イソシアネート基と反応し得る官能基を有する反応性ポリマーに多官能イソシアネートを反応させ、一部、架橋させてなる反応性ポリマーを部分架橋接着剤組成物として基材多孔質フィルムに担持させてなることを特徴とする、電池用セパレータのための架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムが提供される。

【0010】

また、本発明によれば、上記部分架橋接着剤組成物を担持させた多孔質フィルムに電極を圧着してなる電極／多孔質フィルム積層体と、この電極／多孔質フィルム積層体中の部分架橋反応性ポリマーに多官能イソシアネートを反応させて、更に架橋させて、電極を多孔質フィルムに接着してなる電極／多孔質フィルム接合体が提供される。

【0011】

更に、本発明によれば、上記電極／多孔質フィルム積層体を電池容器内に仕込んだ後、多官能イソシアネートを含む電解液を上記電池容器内に注入し、加熱して、多孔質フィルムに担持させた部分架橋接着剤組成物中の反応性ポリマーを上記多官能イソシアネートと反応させ、更に架橋させて、電極を多孔質フィルムに接着すると共に、この多孔質フィルムをセパレータとして有する電池を得ることを特徴とする電池の製造方法が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明において、基材多孔膜フィルムは、電池の製造後にはセパレータとして機能するものであるので、膜厚3～100μmの範囲のものがよい。膜厚が3μmよりも薄いときは、強度が不十分であって、電池においてセパレータとして用いた場合に内部短絡を起こすおそれがあり、他方、100μmを越えるときは、電極間距離が大きすぎて、電池の内部抵抗が過大となる。また、基材多孔質フィルムは、平均孔径0.01～5μmの細孔を有するものがよい。

【0013】

本発明によれば、基材多孔質フィルムは、上述したような特性を有すれば、特に、限定されるものではないが、耐溶剤性や耐酸化還元性を考慮すれば、ポリエ

チレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂からなる多孔質フィルムが好適である。しかし、なかでも、加熱されたとき、樹脂が溶融して、細孔が閉塞する性質を有し、従って、電池に所謂シャットダウン機能を有せしめることができるところから、基材多孔質フィルムとしては、ポリエチレンが特に好適である。ここに、ポリエチレンには、エチレンのホモポリマーのみならず、プロピレン、ブテン、ヘキセン等の α -オレフィンとエチレンとのコポリマーを含むものとする。しかし、本発明によれば、ポリテトラフルオロエチレンやポリイミド等の多孔質膜と上記ポリオレフィン樹脂多孔質フィルムとの積層フィルムも、耐熱性にすぐれるところから、基材多孔質フィルムとして、好適に用いられる。

【0014】

本発明による電池用セパレータのための架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムは、イソシアネート基と反応し得る官能基を有する反応性ポリマーに多官能イソシアネートを反応させ、一部、架橋させて、上記反応性ポリマーを接着性を有する部分架橋接着剤組成物とし、これを上述したような基材多孔質フィルムに、好ましくは、その表面積の5～95%の範囲で、担持させてなるものであり、特に、本発明においては、上記部分架橋接着剤組成物は、5～80%の範囲のゲル分率を有することが好ましい。

【0015】

このように、本発明に従って、一部、架橋させた反応性ポリマーを多孔質フィルムに担持させることによって、反応性ポリマーに接着性を有せしめることができるほか、この接着性を利用して多孔質フィルムに電極を仮接着してなる電極／多孔質フィルム積層体を電池の製造に際して電解液と接触させても、反応性ポリマーの電解液への溶出を防止し、又は低減して、反応性ポリマーを多孔質フィルムと電極との接着に有効に用いることができ、かくして、電極をより強固に多孔質フィルムに接着することができる。

【0016】

更に、本発明によれば、上記反応性ポリマーは、(メタ)アクリル酸エステル成分と共に、前記多官能イソシアネートのイソシアネート基と反応し得る活性水素を有する反応性モノマー成分とを含むものであることが好ましい。

【0017】

より詳しくは、上記反応性モノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸のようなカルボキシル基含有共重合性モノマー、好ましくは、(メタ)アクリル酸や、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートのようなヒドロキシル基含有共重合性モノマー、好ましくは、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを挙げることができる。しかし、これら以外にも、アミノ基を有する共重合性モノマーも、反応性モノマーとして用いることができる。

【0018】

上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート等のように、アルキル基における炭素原子数が1～12のアルキルエステルが好ましく用いられる。

【0019】

特に、本発明においては、反応性ポリマーは、上述したような反応性モノマー成分を0.1～20重量%の範囲で有すると共に、(メタ)アクリル酸エステル成分や、必要に応じて、ニトリル基を有する共重合性モノマー成分、好ましくは、(メタ)アクリロニトリル成分や、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニルのようなビニルモノマー成分を有するものであることが好ましい。特に、本発明においては、反応性ポリマーは、耐熱性と耐溶剤性にすぐれるように、ニトリル基を有する共重合性モノマー成分、好ましくは、(メタ)アクリロニトリル成分を80重量%まで、好ましくは、5～70重量%の範囲にて有することが好ましい。反応性ポリマーにおいて、ニトリル基を有する共重合性モノマー成分の割合が5重量%以下のときは、耐熱性と耐溶剤性の向上に殆ど効果がなく、他方、80重量%を越えるときは、得られる反応性ポリマーのガラス転移温度が100℃を越える場合があるので好ましくない。特に、本発明によれば、反応性ポリマーは、反応性モノマー成分0.1～20重量%、(メタ)アクリル酸エステル成分10～95重量%及び(メタ)アクリロニトリル4.9～60重量%からなる

ことが好ましい。

【0020】

しかし、本発明において、上記反応性ポリマーは、上記に限られるものではなく、イソシアネート基と反応し得る官能基、例えば、活性水素を有するポリマーであればよく、例えば、イソシアネート基と反応し得る官能基を有するポリオレフィン系ポリマー、ゴム系ポリマー、ポリエーテル系ポリマー等も用いることができる。更に、本発明によれば、分子中にヒドロキシル基を有するアクリル変性フッ素樹脂（例えば、セントラル硝子（株）製セフランコートFG730B、ワニスとして入手することができる。）も、反応性ポリマーとして好適に用いることができる。

【0021】

更に、本発明によれば、反応性ポリマーは、ガラス転移温度が0～100℃の範囲にあることが好ましく、特に、20～100℃の範囲にあることが好ましい。

【0022】

上述したような反応性ポリマーは、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチルのような溶剤中で所要のモノマーを共重合させることによって、ポリマー溶液として得ることができる。他方、エマルジョン重合法によれば、反応性ポリマーの水分散液を得ることができるので、これよりポリマーを分離、乾燥させた後、上述したような溶剤に溶解させてポリマー溶液として用いる。尚、エマルジョン法によるときは、前述したモノマーに加えて、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレートのような多官能性架橋性モノマーを1重量%以下の割合で用いてもよい。

【0023】

多官能性イソシアネートとしては、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等の芳香族、芳香脂肪族、脂環族、脂肪族のジイソシアネートのほか、これらのジイソシアネートにトリメチロールプロパンのようなポリオールを付加させ

てなる所謂イソシアネートアダクト体も好ましく用いられる。

【0024】

本発明によれば、上述したようにして、反応性ポリマーの溶液に上記多官能性イソシアネートを所定量、即ち、反応性ポリマーを一部、架橋させるに足りる量を配合して、架橋性接着剤組成物とし、これを基材多孔質フィルムに担持させた後、上記反応性ポリマーを上記多官能性イソシアネートと反応させ、反応性ポリマーの有する官能基（例えば、活性水素基）と反応させ、反応性ポリマーを一部、架橋させて、これを接着性を有する部分架橋接着剤組成物として、基材多孔質フィルムに担持させることによって、本発明による電池用セパレータのための架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムを得る。

【0025】

本発明によれば、上記部分架橋接着剤組成物は、5～80%の範囲のゲル分率を有することが望ましい。ここに、上記ゲル分率とは、多孔質フィルムに反応性ポリマーA重量部と多官能性イソシアネートB重量部とからなる接着剤組成物（A+B）重量部を担持させ、反応させて、反応性ポリマーを架橋させた後、この多孔質フィルムをトルエンに温度23℃で7日間浸漬し、次いで、乾燥させた後、多孔質フィルム上に残存する接着剤組成物をC重量部とすれば、(C/(A+B)) × 100(%)として定義される値である。

【0026】

5～80%の範囲のゲル分率を有する部分架橋接着剤組成物を得るには、限定されるものではないが、通常、反応性ポリマー100重量部に対して、多官能イソシアネートを0.1～10重量部の範囲で配合し、加熱、硬化させて、得られる反応性ポリマーが特性的に安定化するまで、架橋反応を行わせることによって得ることができる。加熱硬化温度やそのための時間は、用いる反応性ポリマーや多官能イソシアネートによるが、実験によってこれら反応条件を定めることができる。50℃の温度で7日間、加熱、反応させれば、架橋反応を完結させて、得られる部分架橋反応性ポリマーが特性的に安定化する。

【0027】

このように、本発明に従って、反応性ポリマーに多官能イソシアネートを反応

させて、その一部を反応、架橋させることによって得られる反応生成物は、接着性を有し、それ故に、本発明において、この反応生成物は部分架橋接着剤組成物と称される。従って、このような5～80%のゲル分率を有する部分架橋接着剤組成物を多孔質フィルムに担持させて、架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムとすることによって、後述するように、この多孔質フィルムに電極を圧着すれば、電極を多孔質フィルムに容易に仮接着することができ、かくして、電極／多孔質フィルム積層体を得ることができる。

【0028】

しかも、この電極／多孔質フィルム積層体は、これを電池容器内に仕込んだ後、この電池容器に多官能性イソシアネートを溶解させた電解液を注入したとき、電極／多孔質フィルムの仮接着を維持したまま、架橋性接着剤組成物中の反応性ポリマーが電解液中の多官能性イソシアネートによって更に架橋されて、電極が多孔質フィルムに密着性よく強固に接着された電極／セパレータ接合体を得ることができる。ここに、本発明によれば、反応性ポリマーは、5～80%のゲル分率を有するように、部分架橋されており、その電解液中への溶出が防止され、又は低減されて、電極と多孔質フィルムとの接着に有効に用いられるので、電極と多孔質フィルムとが安定して、しかも、より強固に接着される。特に、本発明によれば、部分架橋接着剤組成物は、20～60%のゲル分率を有することが好ましい。

【0029】

更に、部分架橋接着剤組成物を担持させた多孔質フィルムにおいては、接着剤組成物は、それ以上は、反応性ポリマーが反応、架橋しないので、安定であって、長期間にわたって保存しても、変質することができない。

【0030】

本発明において、反応性ポリマーと多官能イソシアネートとからなる架橋性接着剤組成物を基材多孔質フィルムに担持させるには、例えば、上記架橋性接着剤組成物を基材多孔質フィルムに直接、塗布し、乾燥させてもよく、また、剥離性シートに塗布し、乾燥させた後、基材多孔質フィルムに転写してもよい。また、架橋性接着剤組成物の基材多孔質フィルムへの塗工性を向上させるために、メチ

ルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのような有機溶剤や、重質炭酸カルシウムやケイ砂の微粉末のような無機質微粉末を流動性改質剤として、50重量%以下の割合で架橋性接着剤組成物に配合してもよい。

【0031】

更に、本発明によれば、基剤多孔質フィルムに反応性ポリマーと多官能イソシアネートとからなる架橋性接着剤組成物を塗布する際に、部分的に、即ち、例えば、線状、斑点状、格子目状、縞状、亀甲模様状等に部分的に塗布するのが好ましく、特に、接着剤組成物を塗布する基剤多孔質フィルムの表面の面積の5～95%の範囲で上記架橋性接着剤組成物を塗布することによって、電極と多孔質フィルム（従って、セパレータ）との間に強固な接着を得ると共に、そのような電極／セパレータ接合体を用いることによって、すぐれた特性を有する電池を得ることができる。

【0032】

本発明によれば、上述したように、5～80%のゲル分率を有する部分架橋接着剤組成物を基材多孔質フィルムに担持させて、電池用セパレータのための架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムとし、これに電極を沿わせ、好ましくは、50～100℃の温度に加熱しつつ、加圧して、電極／多孔質フィルム積層体を得る。

【0033】

本発明において、負極と正極は、電池によって相違するが、一般に、導電性基材に活性物質と、必要に応じて、導電剤とを樹脂バインダーを用いて、担持させてなるシート状のものが用いられる。

【0034】

本発明によれば、このような電極／多孔質フィルム積層体を用いることによって、電極と多孔質フィルムの相互のずり移動がなく、しかも、電池を効率よく製造することができ、電池の製造後は、上記多孔質フィルムは、それ自体、セパレータとして機能する、電池を得ることができる。

【0035】

本発明によれば、基材多孔質フィルムの表裏両面に部分架橋接着剤組成物を担

持させ、その表裏両面に電極、即ち、負極と正極をそれぞれ圧着し、仮接着して、電極／多孔質フィルム積層体としてもよく、また、基材多孔質フィルムの一方の表面にのみ、部分架橋接着剤組成物を担持させて、その一方の表面にのみ、電極、即ち、負極又は正極のいずれかを圧着し、仮接着して、電極／多孔質フィルム積層体としてもよい。勿論、正（負）極／多孔質フィルム／負（正）極／多孔質フィルムの構成を有する積層体とすることもできる。

【0036】

本発明による上記電極／多孔質フィルム積層体は、電池の製造に好適に用いることができる。即ち、上記電極／多孔質フィルム積層体を電池容器内に仕込んだ後、多官能イソシアネートを溶解させた電解液を電池容器内に注入して、上記電極／多孔質フィルム積層体の部分架橋接着剤組成物中の反応性ポリマーと反応させ、これを更に架橋させることによって、電極を多孔質フィルムに接着、一体化すれば、上記多孔質フィルムがセパレータとして機能すると共に、このセパレータに電極が強固に接着されてなる電極／セパレータ接合体を有する電池を得ることができる。

【0037】

電解液中の多官能性イソシアネートの割合は、多孔質フィルムに担持させた反応性ポリマー100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の範囲である。多官能性イソシアネートの割合が多孔質フィルムに担持させた反応性ポリマー100重量部に対して、0.1重量部よりも少ないとときは、反応性ポリマーの多官能性イソシアネートによる架橋が不十分であって、得られる電極／セパレータ接合体において、電極とセパレータとの間に強固な接着を得ることができない。しかし、多官能性イソシアネートの割合が未架橋の反応性ポリマー100重量部に対して20重量部よりも多いときは、架橋後の接着剤組成物が硬すぎて、セパレータと電極間の密着性を阻害することがある。

【0038】

本発明によれば、このように、反応性ポリマーを予め、一部、架橋させた架橋接着剤組成物を多孔質フィルムに担持させ、この表面に電極を沿わせ、多孔質フィルムの変形等が生じないような温度に加熱しつつ、加圧して、電極中に部分架

橋接着剤組成物を一部、圧入して、いわば、電極を基材多孔質フィルムに仮接着して、電極／多孔質フィルム積層体とし、その後、この積層体を電池容器に仕込んだ後、多官能イソシアネートを溶解させた電解液をこの電池容器中に注入し、上記部分架橋接着剤組成物中の反応性ポリマーと反応させ、部分架橋接着剤組成物を更に架橋させて、電極／多孔質フィルム接合体を得る。即ち、電極を多孔質フィルムにいわば本接着させる。従って、このような電極／多孔質フィルム接合体においては、多孔質フィルムと電極が強固に接着される。

【0039】

このようにして得られる電極／多孔質フィルム接合体における多孔質フィルムは、電池に組み込まれた後は、セパレータとして機能する。ここに、本発明によるこのような電極／多孔質フィルム接合体においては、多孔質フィルム（即ち、セパレータ）は、高温下においても面積熱収縮率が小さく、通常、20%以下であり、好ましくは、15%以下である。

【0040】

前述した電極／多孔質フィルム積層体と同様に、本発明において、電極／セパレータ接合体は、負極／セパレータ／正極接合体のみならず、負極又は正極のいずれか一方の電極／セパレータ接合体や、また、正（負）極／セパレータ／負（正）極／セパレータなる構成をも含むものとする。

【0041】

電解液は、電解質塩を溶剤に溶解してなる溶液である。電解質塩としては、例えば、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属、第三級又は第四級アンモニウム塩等をカチオン成分とし、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、ホウフッ化水素酸、フッ化水素酸、六フッ化リン酸、過塩素酸等の無機酸、有機カルボン酸、有機スルホン酸、フッ素置換有機スルホン酸等の有機酸をアニオン成分とする塩を用いることができる。しかし、これらのなかでは、特に、アルカリ金属イオンをカチオン成分とする電解質塩が好ましく用いられる。

【0042】

電解液のための溶剤としては、上記電解質塩を溶解するものであれば、どのよ

うなものも用いることができるが、非水系の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状エステル類が用いられる。これらの溶剤は、単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

【0043】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0044】

実施例1

(架橋性接着剤組成物の調製とこれを用いる電極／セパレータ積層体の調製)

アクリロニトリル	10	部
メタクリル酸	5	部
アクリル酸ブチル	30	部
アクリル酸エチル	60	部
ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル	3	部
n-ドデシルメルカプタン	0.08	部
過硫酸カリウム	0.3	部
イオン交換水	300	部

【0045】

上記配合物を常法にてエマルジョン重合に付して、反応性ポリマーの水分散液を得た。この反応性ポリマーの重量平均分子量は約85万であり、ガラス転移温度は-13℃であった。この反応性ポリマーの水分散液に10%塩酸を加えて、反応性ポリマーを沈殿させ、取り出して、十分に水洗した後、減圧乾燥させた。

【0046】

0 このようにして得られた反応性ポリマー100重量部をトルエン／メチルエチルケトン（重量比75／25）混合溶剤に溶解させて、上記反応性ポリマーの

7%濃度の溶液を調製し、これに平均粒径 $1.2\text{ m}\mu$ のケイ砂粉末を反応性ポリマー-100重量部当たり5重量部を加え、均一に分散させ、更に、ヘキサメチレンジイソシアネート3モル部にトリメチロールプロパン1モル部を付加させてなる3官能イソシアネート0.3重量部を配合して、架橋性接着剤組成物の溶液を調製した。

【0047】

この架橋性接着剤組成物の溶液をワイヤーバー（ワイヤー径 0.2 mm ）を用いて剥離紙上に線状に塗布し、乾燥させた後、これを用いてポリエチレン樹脂製多孔質フィルム（厚さ $2.5\mu\text{m}$ 、空孔率50%、平均孔径 $0.1\mu\text{m}$ ）の表裏の両面に上記架橋性接着剤組成物を転写した。この多孔質フィルムを温度 50°C の恒温室中に7日間投入して、ゲル分率42%の部分架橋接着剤組成物を担持させた多孔質フィルムを得た。

(電極の調製)

平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ のコバルト酸リチウム（LiCoO₂）と黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデン樹脂を重量比85:10:5で混合し、これをN-メチル-2-ピロリドンに加えて、固体分濃度15重量%のスラリーを調製した。このスラリーを塗工機にて厚さ $2.0\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の表面に厚み $2.0\mu\text{m}$ に塗布した後、 80°C で1時間乾燥させた。次いで、このアルミニウム箔の裏面にも、同様に、上記スラリーを厚み $2.0\mu\text{m}$ に塗布し、 120°C で2時間乾燥させた後、ロールプレスを通して、厚み $2.0\mu\text{m}$ の正極シートを調製した。

【0048】

黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデン樹脂を重量比95:5で混合し、これをN-メチル-2-ピロリドンに加えて、固体分濃度15重量%のスラリーを調製した。このスラリーを塗工機にて厚さ $2.0\mu\text{m}$ の銅箔の表面に厚み $2.0\mu\text{m}$ に塗布した後、 80°C で1時間乾燥させた。次いで、この銅箔の裏面にも、同様に、上記スラリーを厚み $2.0\mu\text{m}$ に塗布し、 120°C で2時間乾燥させた後、ロールプレスを通して、厚み $2.0\mu\text{m}$ の負極シートを調製した。

【0049】

(負極/セパレータ/正極積層体の調製)

前記部分架橋接着剤組成物を担持させた多孔質フィルムの表面に上記正極シートを沿わせると共に、裏面に負極シートを沿わせた後、温度 80 °C、圧力 5 k g / cm² で 5 分間加熱、加圧し、正負の電極シートを多孔質フィルムに圧着し、仮接着してなる負極／多孔質フィルム／正極積層体を得た。

【0050】

(電池の組立てと得られた電池の評価)

アルゴン置換したグローブボックス中、エチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート混合溶媒（容量比 1 / 2）に 1.2 モル / L 濃度となるように電解質塩六フッ化リチウム（LiPF₆）を溶解させて、電解液を調製した。更に、トルエンジイソシアネート 3 モル部にトリメチロールプロパン 1 モル部を付加してなる 3 官能イソシアネート 3 重量部を上記電解液 100 重量部に溶解させた。

【0051】

上記負極／多孔質フィルム／正極積層体を正負電極板を兼ねる 2016 サイズのコイン型電池用缶に仕込み、上記 3 官能イソシアネートを溶解させた電解液をこのコイン型電池の缶内に注入した後、電池用缶を封口して、仕掛品を製作した。この後、この仕掛品を温度 50 °C の恒温室中に 7 日間投入して、上記負極／多孔質フィルム／正極積層体の多孔質フィルムに担持させた部分架橋接着剤組成物中の反応性ポリマーを上記 3 官能イソシアネートと架橋反応させ、正負の電極を多孔質フィルム、即ち、セパレータに接着させ、かくして、負極／多孔質フィルム（セパレータ）／正極接合体を有するコイン型リチウムイオン二次電池を得た。

【0052】

この電池について、0.2 C mA のレートにて 5 回充放電を行った後、0.2 C mA のレートで充電し、更にその後、2.0 C mA のレートで放電を行って、2.0 C mA のレートでの放電容量 / 0.2 C mA のレートでの放電容量の比にて評価した放電負荷特性は 91 % であった。

【0053】

また、上記充放電試験の後、電池の膨れ性を評価した。ここに、電池の膨れ性

とは、電解液における気泡の発生やセパレータに接着した電極シートの伸縮等によって、セパレータが電極から浮き上がることをいう。上記充放電試験の後、電池を分解し、セパレータを観察して評価したところ、膨れはみられなかった。

【0054】

(セパレータの面積熱収縮率の測定と評価)

所定の寸法に打ち抜いた正極／多孔質フィルム／負極積層体に前記3官能ジイソシアネートを溶解させた電解液を含浸させた後、ガラス板の間に挟み、更に、電解液の揮発を抑えるためにフッ素樹脂シートで包み、その上に50gの錘を載せて、温度50℃の恒温室中に7日間投入して、上記正極／多孔質フィルム／負極積層体の多孔質フィルムに担持させた部分架橋接着剤組成物中の反応性ポリマーを上記3官能ジイソシアネートと架橋反応させて、正負の電極を多孔質フィルム（即ち、電池におけるセパレータ）に接着させて、正極／多孔質フィルム／負極接合体を得た。

【0055】

このようにして得られた正極／多孔質フィルム／負極接合体をガラス板に挟んだまま、150℃の乾燥機中に1時間投入した後、正極／多孔質フィルム／負極接合体からガラス板を取り外し、セパレータを正負の電極から剥がし、スキヤナで読み込んで、最初に用いた多孔質フィルムの面積と比較して、面積熱収縮率を求めたところ、5%であった。

【0056】

実施例2

実施例1において、ポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表裏の両面にそれぞれその面積の50%に斑点状に架橋性接着剤組成物を塗布し、乾燥させた後、この多孔質フィルムを温度50℃の恒温室中に7日間投入して、ゲル分率42%の部分架橋接着剤組成物を担持させた多孔質フィルムを得た。

【0057】

このようにして得られた部分架橋接着剤組成物を担持させたポリエチレン樹脂製多孔質フィルムを用いて、実施例1と同様にして、負極／セパレータ／正極積層体を得、これを用いて、実施例1と同様にして、コイン型リチウムイオン二次

電池を組立て、この電池について、実施例1と同様にして、放電負荷特性を評価したところ、95%であり、また、電池に膨れはみられなかった。更に、セパレータの熱収縮率は8%であった。

【0058】

実施例3

実施例1において、ブロック化ヘキサメチレンジイソシアネート3モル部にトリメチロールプロパン1モル部を付加させた3官能イソシアネート3重量部に代えて、ジフェニルメタンジイソシアネート2重量部を用いて、架橋性接着剤組成物を調製し、これを実施例1と同じポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表裏の両面にそれぞれその面積の30%に点状に塗布した後、この多孔質フィルムを温度50℃の恒温室中に7日間投入して、ゲル分率35%の部分架橋接着剤組成物を持たせた多孔質フィルムを得た。

【0059】

このようにして得られた部分架橋接着剤組成物を持たせたポリエチレン樹脂製多孔質フィルムを用いて、実施例1と同様にして、負極／セパレータ／正極積層体を得、これを用いて、実施例1と同様にして、コイン型リチウムイオン二次電池を組立て、この電池について、実施例1と同様にして、放電負荷特性を評価したところ、92%であり、また、電池に膨れはみられなかった。更に、セパレータの熱収縮率は10%であった。

【0060】

実施例4

アクリロニトリル	40	部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	2	部
メチルメタクリレート	10	部
2-エチルヘキシルアクリレート	50	部
アゾビスイソブチロニトリル	0.3	部
トルエン	300	部

【0061】

上記配合物を常法に従って溶液重合に付して、反応性ポリマーのトルエン溶液

を得た。この反応性ポリマーの重量平均分子量は約30万であり、ガラス転移温度は5℃であった。この反応性ポリマー溶液にその固形分100重量部に対して、ヘキサメチレンジイソシアネート3モル部にトリメチロールプロパン1モル部を付加させてなる3官能イソシアネート1重量部を配合して、架橋性接着剤組成物を調製した。

【0062】

この架橋性接着剤組成物を剥離性延伸ポリプロピレン樹脂フィルム上にその表面積の30%に斑点状に塗布し、乾燥させた後、これを実施例1と同じポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表裏の両面に貼り合わせ、60℃の温度で加熱しながら加圧して圧着し、更に、温度50℃の恒温室中に7日間投入して、表裏の両面に剥離性延伸ポリプロピレンフィルムを有し、ゲル分率55%の部分架橋接着剤組成物を担持させた多孔質フィルムを得た。

【0063】

上記部分架橋接着剤組成物を担持させた多孔質フィルムから上記剥離性延伸ポリプロピレンフィルムを剥離した後、表面に前記正極シートを沿わせると共に、裏面に前記負極シートを沿わせた後、温度80℃、圧力5kg/cm²で5分間加熱、加圧し、正負の電極シートを多孔質フィルムに圧着し、仮接着してなる負極／多孔質フィルム／正極積層体を得た。

【0064】

このようにして得られた負極／多孔質フィルム／正極積層体を用いて、実施例1と同様にして、コイン型リチウムイオン二次電池を組立て、この電池について、実施例1と同様にして、放電負荷特性を評価したところ、93%であり、また、電池に膨れはみられなかった。更に、セパレータの熱収縮率は6%であった。

【0065】

実施例5

ヘキサメチレンジイソシアネート3モル部にトリメチロールプロパン1モル部を付加させてなる3官能イソシアネート1重量部をアクリル変性フッ素樹脂ワニス（セントラル硝子（株）製セフラルコートFG730B、水酸基価8mg KOH/g、重量平均分子量約20万、塗膜のガラス転移温度75℃）60重量部と

共にトルエン20重量部に溶解させて、架橋性接着剤組成物の溶液を調製した。

【0066】

実施例1と同じポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表裏の両面にそれぞれその面積の30%に点状に上記架橋性接着剤組成物を塗布した後、この多孔質フィルムを温度50℃の恒温室中に7日間投入して、ゲル分率40%の部分架橋接着剤組成物を担持させた多孔質フィルムを得た。

【0067】

このようにして得られた部分架橋接着剤組成物を担持させたポリエチレン樹脂製多孔質フィルムを用いて、実施例1と同様にして、負極／セパレータ／正極積層体を得、これを用いて、実施例1と同様にして、コイン型リチウムイオン二次電池を組立て、この電池について、実施例1と同様にして、放電負荷特性を評価したところ、90%であり、また、電池に膨れはみられなかった。更に、セパレータの熱収縮率は12%であった。

【0068】

比較例1

実施例1と同じポリエチレン樹脂製多孔質フィルムに部分架橋接着剤組成物を担持させることなく、そのままを用いて、電池を組み立てた。即ち、上記ポリエチレン樹脂製多孔質フィルムの表面に前記正極シートを沿わせると共に、裏面に負極シートを沿わせて、積層体とした。

【0069】

実施例1において、上記積層体を電極／多孔質フィルム積層体に代えて用いた以外は、実施例1と同様にして、コイン型リチウムイオン二次電池を組立てた。この電池について、実施例1と同様にして、放電負荷特性を評価したところ、95%であり、また、電池に膨れがみられた。更に、セパレータの熱収縮率は60%であった。

【0070】

比較例2

実施例1において、電解液に多官能イソシアネートを溶解させることなく、そのまま用いた以外は、実施例1と同様にして、コイン型リチウムイオン二次電池

を得た。その放電負荷特性は 90 % であった。また、充放電試験の後、電池を分解して、セパレータを観察したところ、膨れがみられた。更に、セパレータの熱収縮率は 26 % であった。

【0071】

【発明の効果】

本発明による電池用セパレータのための架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムは、イソシアネート基と反応し得る官能基を有する反応性ポリマーに多官能イソシアネートを反応させ、一部、架橋させてなる反応性ポリマーを部分架橋接着剤組成物として基材多孔質フィルムに担持させてなるものである。

【0072】

従って、このような多孔質フィルムは、その部分架橋接着剤組成物によって、接着性を有するので、これに電極を沿わせ、好ましくは、加熱下に加圧することによって、電極を容易に多孔質フィルムに仮接着させることができ、かくして、電池の製造において、電極と多孔質フィルム（セパレータ）とのずり移動のない電極／多孔質フィルム（セパレータ）積層体として用いることができ、効率よく電池を製造することができる。

【0073】

しかも、このような積層体を電池容器内に仕込み、電池容器内に電解液を注入しても、電極と多孔質フィルム（セパレータ）との仮接着は保持されており、しかも、部分架橋接着剤組成物中の反応性ポリマーは、部分架橋されているので、電解液中での溶出が防止され、又は低減され、そして、電池の製造時には、部分架橋接着剤組成物中の反応性ポリマーの更なる架橋によって、電極が多孔質フィルム（セパレータ）に密着性よく強固に且つ安定して接着された電極／セパレータ接合体を形成する。

【0074】

かくして、本発明に従って得られる電池においては、膨れが起こらず、異常短絡時の発熱による電池の温度上昇を抑えることができ、しかも、上記電極／セパレータ接合体において、多孔質フィルムからなるセパレータは、電池が高温下におかれても、熱収縮率が小さいので、高温での電池の安全性に寄与することがで

きる。

【書類名】要約書**【要約】**

【課題】電池の製造に際しては、電極とセパレータとが仮接着された電極／セパレータ積層体として、電極とセパレータの相互のずり移動なく、電池を効率よく製造することができ、しかも、電池の製造後は、それ自体、高温下においても熱収縮率の小さいセパレータとして機能する、電池用セパレータのための架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムを提供する。更に、そのような架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムを用いて電池を製造する方法を提供する。

【解決手段】

本発明によれば、イソシアネート基と反応し得る官能基を有する反応性ポリマーに多官能イソシアネートを反応させ、一部、架橋させて、接着性を有する部分架橋接着剤組成物として、基材多孔質フィルムに担持させてなる、電池用セパレータのための架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムが提供される。更に、本発明によれば、上記架橋性接着剤組成物担持多孔質フィルムに電極を圧着、仮接着させて、電極／多孔質フィルム積層体とし、これを電池容器内に仕込んだ後、多官能イソシアネートを含む電解液を上記電池容器内に注入し、加熱して、多孔質フィルムに担持させた上記部分架橋接着剤組成物中の反応性ポリマーを上記多官能イソシアネートと反応させ、更に架橋させて、電極を多孔質フィルムに接着して、電極／多孔質フィルム接合体を形成すると共に、この多孔質フィルムを高温下においても熱収縮率の小さいセパレータとして有する電池を得ることからなる電池の製造方法が提供される。

【選択図】なし

特願 2003-073237

出願人履歴情報

識別番号 [000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
氏 名 日東電工株式会社